

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-109719

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl. G11B 5/735  
G11B 5/72

(21)Application number : 2000-299711 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

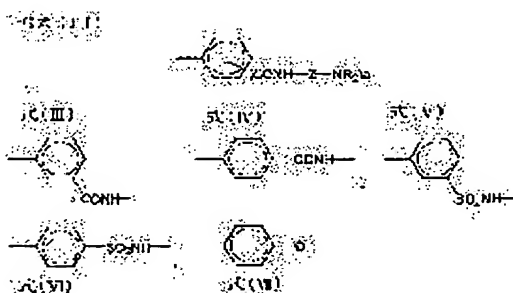
(22)Date of filing : 29.09.2000 (72)Inventor : JINBO NOBORU  
TAKEDA AKIHIKO  
SUGIYAMA TAKEKATSU  
KODAMA TOMOHIRO

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium with a layer where a carbon black is favorably dispersed, especially the case with a back coating layer, which can be used with a special advantage as an external recording medium in order to record digital data.

SOLUTION: This particular magnetic recording medium has the layer containing a particulate matter and a bonding agent, and the layer contains a chemical compound which is expressed by a general formula: A-N=N-X-Y [in the formula, A represents an ingredient which may form azo dye together with X-Y; X represents a group selected from a bivalent coupling radical represented by structural formula (III-VII); and Y represents the group represented by the general formula (II) (Z represents a lower alkylene group; -NR<sub>2</sub> Represents a lower alkyl amino group or a 5- or 6-membered saturated heterocycle containing nitrogen atom; and (a) represents 1 or 2)].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-109719

(P2002-109719A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 1 1 B 5/735  
5/72

識別記号

F I

G 1 1 B 5/735  
5/72

テマコート\* (参考)

5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-299711(P2000-299711)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 神保 昇

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社小田原工場内

(72) 発明者 竹田 明彦

静岡県富士宮市大中里200番地

(72) 発明者 杉山 武勝

静岡県富士宮市大中里200番地

(74) 代理人 100092635

弁理士 塩澤 寿夫 (外2名)

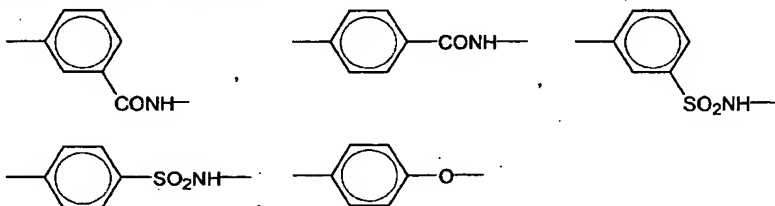
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 デジタルデータを記録するために外部記録媒体として特に有利に用いることができる磁気記録媒体であって、カーボンブラックが良好に分散された層、特にバックコート層を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 粒状物質及び結合剤を含む層を有する磁気記録媒体であって、前記層が下記一般式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。



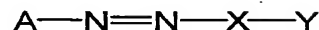
【化3】

一般式 (1 I)



【化1】

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、AはX-Yとともにアゾ色素を形成し得る成分を表す。Xは、下記構造式で表される二価の連結基から選択される基を表す。

【化2】

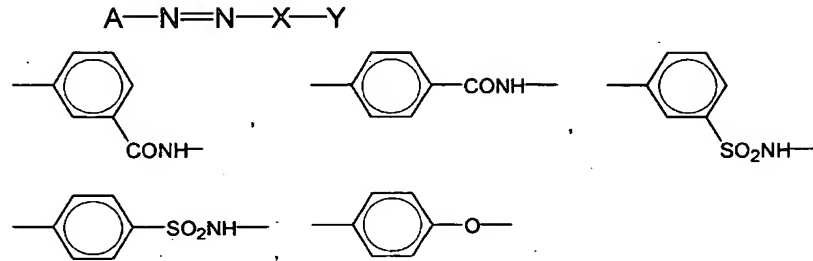
(一般式 (1 I) 中、Zは低級アルキレン基を表す。-NR<sub>2</sub>は、低級アルキルアミノ基、又は窒素原子を含む5員若しくは6員飽和ヘテロ環を表す。aは、1または2を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状物質及び結合剤を含む層を有する磁気記録媒体であって、前記層が下記一般式（I）で示される化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

## 【化1】

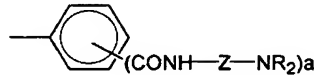
一般式（I）



Yは、下記一般式（II）で表される基を表す。）

## 【化3】

一般式（II）



（一般式（II）中、Zは低級アルキレン基を表す。—NR<sub>2</sub>は、低級アルキルアミノ基、又は窒素原子を含む5員若しくは6員飽和ヘテロ環を表す。aは、1または2を表す。）

【請求項2】 前記粒状物質がカーボンブラックであって、かつ前記粒状物質及び結合剤を含む層が非磁性支持体の磁性層が設けられた面の反対側に設けられたバックコート層である請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 磁気記録媒体が非磁性支持体上に非磁性層及び磁性層をこの順に有する請求項1又は2記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、デジタルデータを記録するために外部記録媒体として特に有利に用いることができる磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。

【0003】 この高密度化の要求に対して、磁性層に金属薄膜を用いた磁気記録媒体が検討されている。しかるに、生産性、腐食性等の実用信頼性の点で強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体が優れる。しかしながら、金属薄膜に対して塗布型媒体は磁性物の充填度が低いために電磁変換特性が劣る。

【0004】 塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化

（一般式（I）中、AはX—Yとともにアゾ色素を形成し得る成分を表す。Xは、下記構造式で表される二価の連結基から選択される基を表す。

## 【化2】

鉄、Co変性強磁性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を支持体に塗設したものが広く用いられる。塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、表面の平滑化などがあり、種々の方法が提案されているが、高密度化に対しては十分なものではない。また、近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する記録時の自己減磁損失、再生時の厚み損失の問題が大きくなってきている。そこで、極薄層の塗布型磁気記録媒体も提案されている。

【0005】 磁気テープの全厚、そしてバックコート層の厚さを比較的薄くしたテープは、例えば、特開平6-2153650号公報に開示されている。この公報に記載されている磁気テープの具体的な例としては、磁気テープの全厚を10μm、バックコート層の層厚を0.5μmにした態様のもの、又は全厚を9.5μm、バックコート層の層厚を0.5μmにした態様のものが挙げられている。これらの態様におけるバックコート層には、帯電防止と走行安定性付与のために、前者の態様では、比較的微粒子状のカーボンブラックが単独で使用されており、また後者の態様では、比較的微粒子状のカーボンブラックと比較的粗粒子状のカーボンブラックとの2種類のカーボンブラックが使用されている。

【0006】 一方、バックコート層の高い表面平滑性、ガイドピンに対する摩擦係数の低減化、そして良好な走行安定性を得る目的で、バックコート層中に、平均粒子径10nm～80nmの微粒子状カーボンブラックと、平均粒子径150～500nmの粗粒子状のカーボンブラックと、平均粒子径10～45nmの微粒子状炭酸カルシウムを含有した磁気テープが提案されている（特開平2-7223号公報）。また上記バックコート層には、更に無機質粉末（例えば、α-酸化鉄など）が添加されることがあると記載されている。

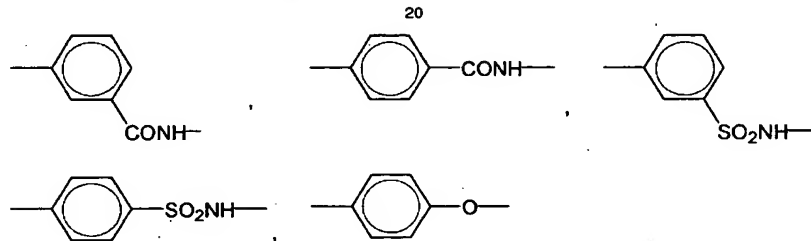
【0007】 ところで、塗布型磁気記録媒体の体積記録密度の高密度化は、テープ全厚みの薄層化とほぼ等価であり、塗布型媒体ではバックコート層も薄層化が必須

で、薄層化するほど分散性の向上及び塗膜強度の向上が要求される。また、繰り返し走行安定性を有した適正な表面平滑性が要求される。しかし、バックコート層の主要原料として使用されるカーボンブラック等の粒状物質は、分散が非常に困難であり、混練処理とサンドミル分散等を組み合わせても、分散性向上、塗膜強度向上及び塗膜の平滑化には限界があった。また、塗布型磁気記録媒体では、バックコート層以外の層においても粒状物質の分散不良の問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、デジタルデータを記録するために外部記録媒体として特に有利に用いることができる磁気記録媒体であって、カーボンブラック等の粒状物質が良好に分散された層、特にバックコート層を有する磁気記録媒体を提供することである。特に本発明は、薄層化したバックコート層であってもそこに含有されるカーボンブラック等の粒状物質が良好に分散されており、優れた強度と平滑性を有する磁気記録媒体を提供することを目的とする。

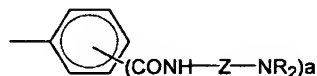
【0009】



Yは、下記一般式(II)で表される基を表す。)

【化6】

一般式(II)



(一般式(II)中、Zは低級アルキレン基を表す。-NR<sub>2</sub>は、低級アルキルアミノ基、又は窒素原子を含む5員若しくは6員飽和ヘテロ環を表す。aは、1または2を表す。)

【0012】本発明の磁気記録媒体の好ましい態様は以下の通りである。

1. 非磁性支持体、その一方の側に設けられた磁性層、そして他方の側に設けられたバックコート層を有する磁気記録媒体であって、該バックコート層に平均一次粒子径が5～30nmの微粒子カーボンブラックと結合剤及び前記一般式(I)で示される化合物を含む塗布型磁気記録媒体。

2. 非磁性支持体、その一方の側に設けられた磁性層、そして他方の側に設けられたバックコート層を有する磁気記録媒体であって、該バックコート層に平均一次粒子径が5～30nmの微粒子カーボンブラックと平均一次粒子径が40～360nmの粗粒子カーボンブラック、

【課題を解決するための手段】本発明者らは、更なる研究によりカーボンブラック等の粒状物質が良好に分散され、強度及び表面平滑性に優れた粒状物質及び結合剤を含有する層を有する磁気記録媒体を得るために鋭意努力した。その結果、下記一般式(I)で示される化合物を含むことによって層内の粒状物質の分散性が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の目的は、粒状物質及び結合剤を含む層を有する磁気記録媒体であって、前記層が下記一般式(I)で示される化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体によって達成される。

【0011】

【化4】

一般式(I)



(一般式(I)中、AはX-Yとともにアゾ色素を形成し得る成分を表す。Xは、下記構造式で表される二価の連結基から選択される基を表す。)

【化5】

と結合剤及び前記一般式(I)で示される化合物を含む塗布型磁気記録媒体。

3. 非磁性支持体、その一方の側に設けられた磁性層、そして他方の側に設けられたバックコート層を有する磁気記録媒体であって、バックコート層が、平均一次粒子径が5～30nmの微粒子カーボンブラックと結合剤、前記一般式(I)で示される化合物、及び芳香族炭化水素化合物、ケトン化合物、又はエーテル化合物のいずれかの化合物で湿潤したニトロセルロースからなる混合物を分散処理して得られるカーボンブラック塗料に、更に硬化剤を加え、これを塗布して形成した層である塗布型磁気記録媒体。

4. 非磁性支持体、その一方の側に設けられた磁性層、そして他方の側に設けられたバックコート層を有する磁気記録媒体であって、該バックコート層に平均粒子径が5～30nmのカーボンブラックと、平均粒子径が10～250nmのモース硬度5～9の無機質粉末を含み、かつその表面粗さR<sub>a</sub>が、2.0～15nmであることを特徴とする塗布型磁気記録媒体。

5. 上記態様4におけるモース硬度5～9の無機質粉末が、α-酸化鉄又はα-アルミナである磁気記録媒体。

6. 非磁性支持体、その一方の側に設けられた磁性層、そして他方の側に設けられたバックコート層を有する磁

気記録テープであって、該バックコート層の厚みが、  
0.2～0.8 μmで、かつテープの全厚が3～10 μmであり、該バックコート層の表面粗さR<sub>a</sub>が2.0～15 nmである磁気記録テープ。

7. 非磁性支持体、その一方の側に設けられた磁性層、そして他方の側に設けられたバックコート層を有する磁気記録媒体であって、前記非磁性支持体上に、実質的に非磁性である下層と強磁性微粉末を結合剤中に分散してなる磁性層をこの順に設け、該磁性層の抗磁力が1.43×10<sup>5</sup> A/m (1800 Oe) 以上であり、前記磁性層の飽和磁束密度と磁性層厚みの積が5～300 (mT・μm) であり、かつ、前記磁性層の表面粗さが光干渉式粗さ計による中心面平均表面粗さで1.0～3.0 nm以下である磁気記録媒体。

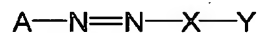
8. 上記態様1～4において、微粒子カーボンブラックの平均一次粒子径が5～30 nm、比表面積が60～800 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が50～130 ml/100 g、pHが2～11、揮発分が15 wt %以下である磁気記録媒体。

9. 上記態様2において、粗粒子カーボンブラックの平均一次粒子径が40～360 nm、比表面積が5～70 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が20～100 ml/100 g、pHが5～11である磁気記録媒体。

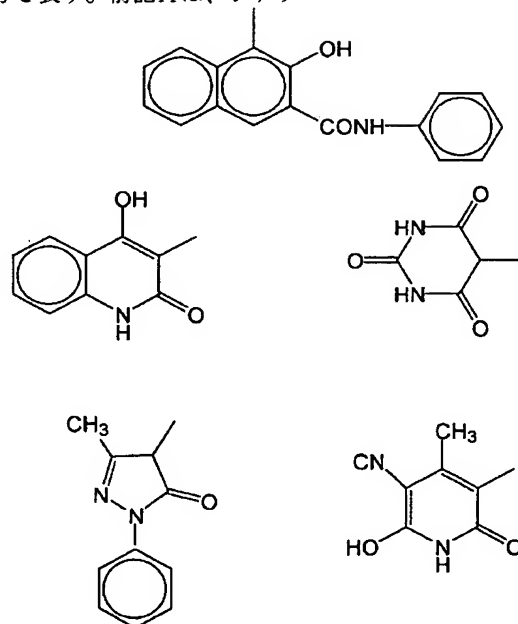
【0013】以下、本発明の磁気記録媒体について更に詳細に説明する。本発明の磁気記録媒体は、下記一般式(I)で示される化合物を含む。

【化7】

一般式(I)

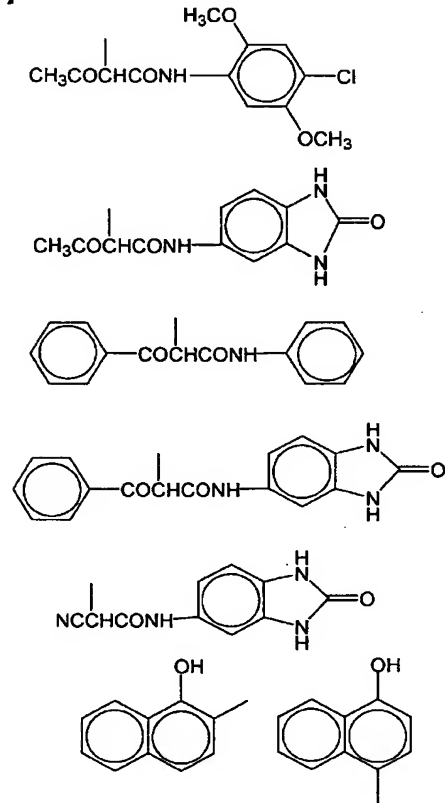


【0014】上記一般式(I)中、AはX-Yとともにアゾ色素を形成し得る成分を表す。前記Aは、ジアゾニ



ウム化合物とカップリングしてアゾ色素を形成し得る化合物であれば、任意に選択することができる。以下に、前記Aの具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

【化8】

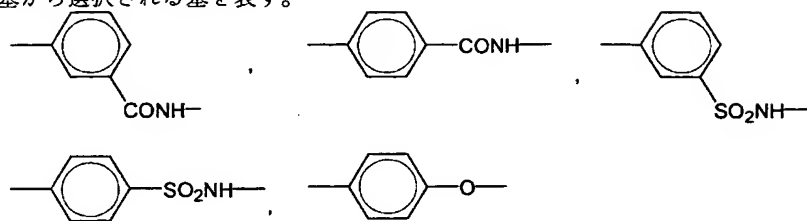


【化9】

7

8

【0015】前記一般式(I)中、Xは、下記構造式で表される二価の連結基から選択される基を表す。



【化10】

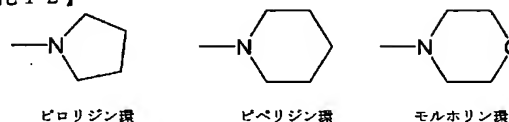
【0016】前記一般式(I)中、Yは下記一般式(I) 10 造式で表されるヘテロ環が好ましい。

【化11】

一般式(II)



【化12】



ピロリジン環

ピペリジン環

モルホリン環

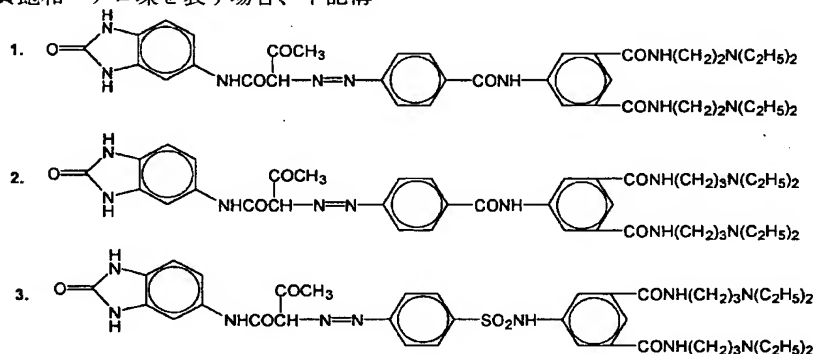
【0017】一般式(II)中、Zは低級アルキレン基を表す。Zは、 $-(CH_2)_b-$ と表されるが、該bは1~5の整数を表し、好ましくは2又は3を表す。一般式(II)中、 $-NR_2$ は、低級アルキルアミノ基、又は窒素原子を含む5員若しくは6員飽和ヘテロ環を表す。該 $-NR_2$ は、低級アルキルアミノ基を表す場合、 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ と表され、nは1~4の整数を表し、好ましくは1又は2を表す。一方、該 $-NR_2$ は、窒素原子を含む5員又は6員飽和ヘテロ環を表す場合、下記構

【0018】前記一般式(II)における、Z及び $-NR_2$ は、それぞれ、低級アルキル基、アルコキシ基を置換基として有していても良い。前記一般式(II)中、aは、1又は2を表し、好ましくは2を表す。

【0019】以下に、前記一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

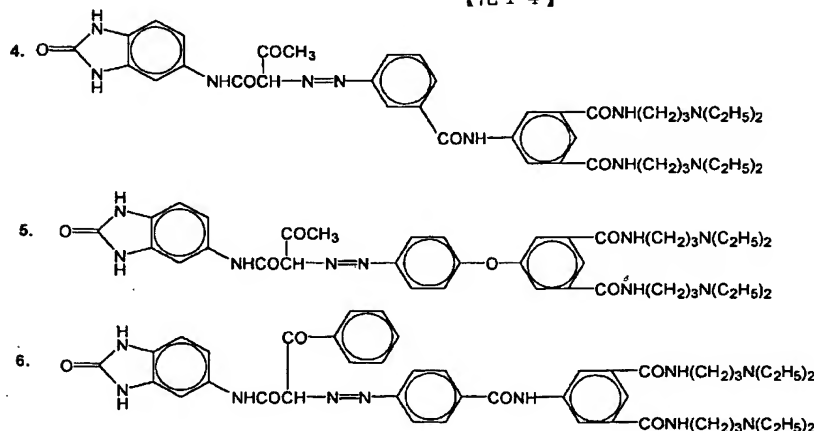
【0020】

【化13】



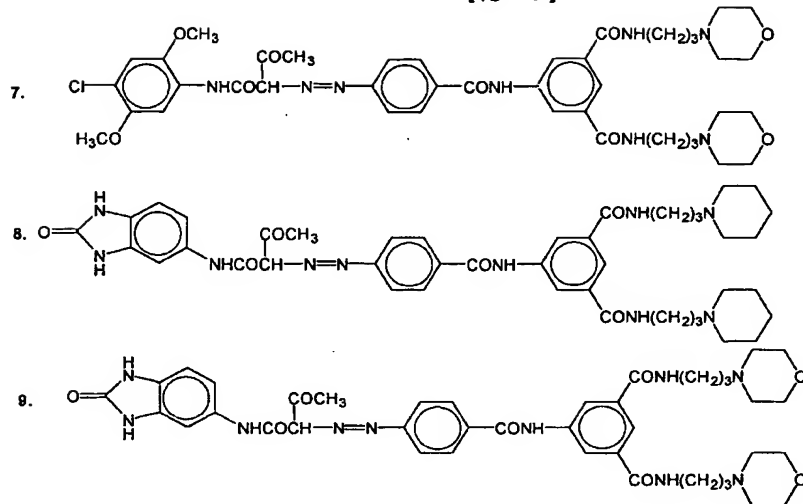
【0021】

【化14】



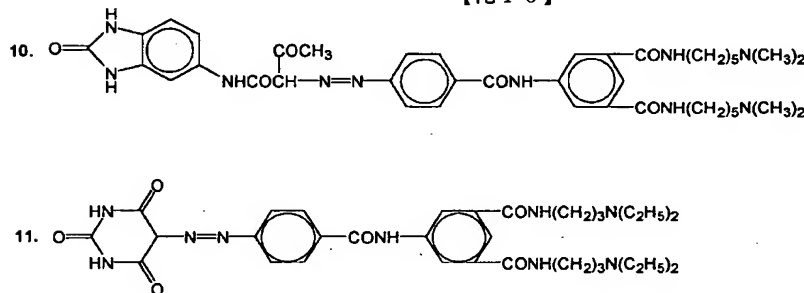
【0022】

【化15】



【0023】

【化16】



【0024】以下に、前記一般式(I)で表される化合物の合成例を示す。

〔合成例1〕

ー化合物例2の合成ー

(1) 5-ニトロイソフタル酸ジメチル50部とN,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン130部とを、弱く減圧しながら80~100℃で約4時間反応させた。原料の5-ニトロイソフタル酸ジメチル及びモノアミド化合物の消失を確認したのち、過剰のN,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミンを減圧除去し、92部の5-ニトロイソフタル酸ビス-3-ジエチルアミノプロピルアミドを得た。

(2) 得られた5-ニトロイソフタル酸ビス-3-ジエチルアミノプロピルアミド92部を、還元鉄112部及び塩化アンモニウム12部とともにイソプロパノール200部、水35部中で還流、還元し、5-アミノイソフタル酸ビス-3-ジエチルアミノプロピルアミド86部を得た。

(3) 得られた5-ニトロイソフタル酸ビス-3-ジエチルアミノプロピルアミド18.5部、及びトリエチルアミン5.1部をDMF60部に溶かし、氷冷した。これに4-ニトロベンゾイルクロライド9.3部のアセト

ン60部溶液を加えアミド化した。反応後、水800部を加えて結晶を濾取し、酢酸エチルにより再結晶して、4-ニトロベンゾイル-4-[3,5-ビス(3-ジエチルアミノプロピルカルバモイル)]フェニルアミド14部を得た。

(4) 得られた化合物を、上記(2)と同様に還元してアニリン誘導体13.2部を得た。

(5) 得られたアニリン誘導体13.2部をメタノール120部に加え、氷冷下、塩酸18部を加えた。混合液を更に-15℃まで冷却した。これにNaNO<sub>2</sub>1.8部の水溶液(水20部)を滴下し、ジアゾ化した(ジアゾ液の調製)。別に5-アセトアセチルアミノベンズイミダゾロン5.9部、メタノール260部、水530部、及びNaCO<sub>3</sub>10.8部からなるカップリング成分溶液を調製し、10℃以下に冷却した。これに上記で得られたジアゾ液を10℃を超えないように滴下し、反応させた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えて系を塩基性にし、析出した黄色生成物を濾取し、DMFとアセトニトリルとにより再結晶して、前記に示した化合物2を19部得た。得られた化合物の最大吸収波長は、λ<sub>max</sub>391nm(CHCl<sub>3</sub>中)であった。

【0025】〔合成例2〕

ー化合物11の合成ー

(1) 合成例1の(5)と同様にしてアニリン誘導体22.9部を用いてメタノール180部、塩酸31部、 $\text{NaNO}_2$  3.1部、及び水30部からなるジアゾ液を調製した。

(2) バルビツール酸5.6部、メタノール600部、水1100部、及び $\text{Na}_2\text{CO}_3$  19部からなるカップリング成分液を調製した。これに(1)で得られたジアゾ液を滴下し、反応させた。反応後、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を加えて系を塩基性にし、析出した結晶を濾取し、DMFとアセトニトリルとにより再結晶して、前記に示した化合物11を16.3部得た。得られた化合物の最大吸収波長は、 $\lambda_{\text{max}}$  378 nm ( $\text{CHCl}_3$ 中)であった。

【0026】本発明の磁気記録媒体は、粒状物質を含有する層を有する。粒状物質としては、ヘマタイト、マグネタイト、マグヘマイト、ペルドライド化合物、バリウムフェライト化合物、ゲーサイト、 $\text{TiO}_2$ 、アルミナ、ペーマイト等の金属酸化物、カーボンブラック、金属又は強磁性金属粉末、及びFe又はFeCo合金等が挙げられ、帯電防止効果及び走行安定性を得るために、カーボンブラックを含有することが好ましい。上記粒状物質を含む層は、磁性層、非磁性層、及び／又はバックコート層であることができ、好ましくは、非磁性支持体の磁性層が設けられた面の反対側に設けられたバックコート層である。カーボンブラック等の粒状物質を含むバックコート層を設けることにより、より良好な走行安定性を得ることができる。

【0027】本発明の前記一般式(I)で表される化合物の添加量は、粒状物質に対して0.1～50重量部であることが好ましい。添加量が上記範囲内であれば良好な粒状物質分散効果が得られる。本発明の粒状物質分散層の製造工程において用いる溶媒としては、水、有機溶媒及びそれらの混合液を用いることができるが、特に制限はない。前記一般式(I)で表される化合物を含む溶媒中で、粒状物質の分散処理を行い、粒状物質分散塗料を調製し、これを常法の塗布方法に従い、塗布、加熱・硬化することによって、粒状物質の分散が良好な層を設けることができる。

【0028】粒状物質は、前記一般式(I)で表される化合物と結合剤をオープンニードル等を用いて混練する時、又はロールミル若しくはサンドミルを用いて分散する時に、粒状物質を混合することによって良好に分散される。分散前に、前記一般式(I)の化合物と結合剤を加熱混合して溶解状態にしておくと、前記一般式(I)の化合物の塩基性基と結合剤との親和性が向上するだけでなく、粒状物質と均一かつ速やかに混合されるため、品質及び生産性の向上が達成され好ましい。

【0029】尚、上記粒状物質分散塗料には、ニトロセルロースなどの結合剤、分散剤、硬化剤、潤滑剤等を含有させることができる。特に、芳香族炭化水素化合物、

ケトン化合物、又はエーテル化合物のいずれかの化合物で湿潤したニトロセルロースを含有させることにより、より良好な分散性を得ることができる(前記好ましい態様3)。

【0030】バックコート層にカーボンブラックを含有する場合、カーボンブラックは、例えば平均粒子径が5～30 nmの微粒子カーボンブラックであることが好ましい(前記好ましい態様1)。種類や製造履歴に特に制約されることはなく、市販のオイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、チャンネルブラックなど各種の微粒子カーボンブラックを用いることができる。また、通常行われているオゾン処理、プラズマ処理、液相酸化処理されたカーボンブラックを用いてもよい。

【0031】より好ましい微粒子カーボンブラックは、平均粒子径が5～30 nmの範囲にあり、比表面積が60～800  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、DBP吸油量が50～130  $\text{ml}/100\text{g}$ の範囲にあり、pHが2～11の範囲にあり、そして揮発分が15重量%以下のものである(前記好ましい態様8)。

【0032】一般に、微粒子状のカーボンブラックの添加により、バックコート層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多くあるため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また微粒子状カーボンブラックは一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、粒子サイズが40～360 nmの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバックコート層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。しかし粗粒子状カーボンブラックは、過酷な走行系では、テープ摺動により、バックコート層からの脱落が生じ易くなり、エラー比率の増大につながる欠点を有している。従って、バックコート層に添加するカーボンブラックは、平均粒子サイズの異なる二種類のものを組み合わせて使用することが好ましい。この場合、平均粒子サイズが5～30 nmの微粒子状カーボンブラックと平均粒子サイズが40～360 nmの粗粒子状カーボンブラックを組み合わせて使用することが好ましい(前記好ましい態様2)。上記粗粒子状カーボンブラックの平均粒子径は、40～360 nm、好ましくは200～350 nmであることが適当である。より好ましい上記粗粒子カーボンブラックは、平均粒子径が40～360 nmの範囲にあり、比表面積が5～70  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、DBP吸油量が20～100  $\text{ml}/100\text{g}$ の範囲にあり、そしてpHが5～11の範囲にある粗粒子カーボンブラックである(前記好ましい態様9)。微粒子カーボンブラックと粗粒子カーボンブラックを併用する場合、その質量比(微粒子/粗粒子)は、99/1～70/30、特



には99/1~80/20が好ましい。

【0033】バックコート層に用いることができる微粒子状カーボンブラックの具体的な商品としては、以下のものを挙げることができる。かっこ内は、平均粒子径を示す。RAVEN2500ULTRA (13nm)、RAVEN5000 (8nm)、RAVEN5000ULTRA II (8nm)、RAVEN5000ULTRA III (8nm)、RAVEN3500 (13nm)、RAVEN5250 (16nm)、RAVEN5750 (12nm)、RAVEN1250 (20nm)、RAVEN1200 (20nm)、RAVEN2000 (18nm)、RAVEN1500 (17nm)、RAVEN1100 Ultra (27nm)、RAVEN1170 (21nm)、RAVEN1080 Ultra (28nm)、RAVEN1060 Ultra (30nm)、RAVEN1040 (24nm)、RAVEN1020 (24nm)、RAVEN890H (28nm)、Conductex 975 Ultra (21nm)、RAVEN880 Ultra (30nm)、RAVEN780 Ultra (29nm)、RAVEN760 Ultra (30nm)、Conductex SC Ultra (20nm)、RAVEN C Ultra (20nm) (以上、コロンビヤンカーボン社製)、MONARCH800 (17nm)、BLACK PEARLS800 (17nm)、MONARCH880 (16nm)、BLACK PEARLS880 (16nm)、MONARCH900 (15nm)、BLACK PEARLS900 (15nm)、MONARCH1000 (16nm)、BLACK PEARLS1000 (16nm)、MONARCH1100 (14nm)、BLACK PEARLS1100 (14nm)、MONARCH1300 (13nm)、BLACK PEARLS1300 (13nm)、MONARCH1400 (13nm)、BLACK PEARLS1400 (13nm)、VULCAN P (20nm)、BLACK PEARLS 480 (29nm)、MONARCH 460 (28nm)、BLACK PEARLS 460 (28nm)、BLACK PEARLS 430 (27nm)、REGAL 330R (25nm)、REGAL 330 (25nm)、REGAL 415R (25nm)、REGAL 415 (25nm)、VULCAN 9A32 (19nm)、REGAL 400R (25nm)、REGAL 400 (25nm)、REGAL 660R (24nm)、REGAL 660 (24nm)、MOGUL-L (24nm)、BLACK PEARLS-L (24nm)、REGAL 500R (25nm) (以上、キャボット社製)、PRINTEX90 (14nm)、PRINTEX95 (15nm)、PRINTEX85 (16nm)、PRINTEX75 (17nm)、Printex 55

(25nm)、Printex 45 (26nm)、Printex 40 (26nm)、Printex P (20nm)、Printex 60 (21nm)、Printex L6 (18nm)、Printex L (23nm)、Printex 300 (27nm)、Printex 30 (27nm)、Printex 3 (27nm)、Special Black 550 (25nm) (以上、デグサ社製)、#3950、#950 (16nm)、#650B (22nm)、#2600 (13nm)、#2400 (15nm)、#2350 (15nm)、#2300 (15nm)、#2200 (18nm)、#1000 (18nm)、MA-600 (20nm)、#4000 (20nm)、#9180 (13nm)、#2700B (13nm)、#2650B (13nm)、#2450B (15nm)、#2400B (15nm)、#2200B (18nm)、#990 (16nm)、#980 (16nm)、#970 (16nm)、#960 (16nm)、#900 (16nm)、MCF88 (18nm)、#850 (17nm)、#750B (22nm)、#52 (27nm)、#50 (28nm)、#47 (23nm)、#45 (24nm)、#45L (24nm)、#44 (24nm)、#40 (24nm)、#33 (30nm)、#32 (30nm)、#30 (30nm)、MA77 (23nm)、MA7 (24nm)、MA8 (24nm)、MA11 (29nm)、MA100 (24nm)、MA100R (24nm)、MA100S (24nm)、MA230 (30nm)、MA200RB (30nm) (三菱化学(株)製)。また粗粒子カーボンブラックの具体的な商品の例としては、サーマルブラック (270nm) (カーンカルブ社製)、RAVEN MTP (275nm)、Sevacarb MT-CI (350nm)、RAVEN 430 Ultra (82nm)、RAVEN 520 (60nm)、RAVEN 500 (53nm)、RAVEN 460 (67nm)、RAVEN 450 (75nm)、RAVEN 420 (86nm)、RAVEN 410 (101nm)、RAVEN H2O (55nm) (コロンビヤンカーボン社製)、BLACK PEARLS 130 (75nm)、REGAL 350R (48nm)、REGAL 350 (48nm) (キャボット社製)、#25 (47nm)、#10 (75nm)、#5 (76nm)、CF9 (40nm)、#95 (40nm)、#260 (40nm)、#4010B (75nm)、MA14 (40nm)、MA220 (55nm) (三菱化学(株)社製)を挙げることができる。

【0034】また、上記微粒子カーボンブラックと共にモース硬度5~9の無機質粉末を併用してもよい(前記好ましい態様4)。無機質粉末は2種以上を組み合わせ用いることができる。好ましい上記無機質粉末とし

て、 $\alpha$ -酸化鉄及び $\alpha$ -アルミナが挙げられる（前記好ましい態様5）。この場合の質量比（微粒子カーボンブラック／無機質粉末）は、99.5/0.5～70/30、特に99/1～80/20が好ましい。また、微粒子カーボンブラック及び無機質粉末に加えて、粗粒子カーボンブラックをも併用することができる。この場合、微粒子カーボンブラックと粗粒子カーボンブラックの質量比は上記した範囲が好ましく、質量比（カーボンブラックの総和／無機質粉末）は、99/1～70/30が好ましい。

【0035】バックコート層は、その表面粗さが光干渉式粗さ計による中心面平均表面粗さRaで、好ましくは2～15nm、さらに好ましくは2～10nmの範囲にある（前記好ましい態様4）。この表面粗さは、磁気テープが巻かれた状態でバックコート層の表面が磁性層の表面に転写され、再生出力に影響を与えたり、ガイドポールに対する摩擦係数に影響を与えるため、上記の範囲に調整することが好ましい。なお、この表面粗さRaの調整は、通常バックコート層を塗布形成後、カレンダーによる表面処理工程において、用いるカレンダーロールの材質、その表面性、圧力等の調整により行われる。本発明において、バックコート層は、その厚みが0.2～0.8 $\mu$ m、さらに好ましくは0.2～0.7 $\mu$ mの範囲である。この場合、テープ全体の厚さは3～10 $\mu$ mであることが好ましく、さらに好ましくは3～9.5 $\mu$ mであることが適当である（前記好ましい態様6）。このようなバックコート層を持つ磁気記録媒体に使用する磁性層は、面記録密度が0.3～3Gbit/inch<sup>2</sup>、更には面記録密度が0.5～3Gbit/inch<sup>2</sup>であることが好ましい。このような高い面記録密度は単層磁性層を持つ磁気記録媒体でも実現できるが、非磁性の下層上に磁性層を設けた構成の磁気記録媒体で効果的に実現できる。磁性層は、強磁性粉末及び結合剤を含む塗布型であっても蒸着等の真空成膜法により形成した金属薄膜型であってもよいが、特に下層を設けた場合は、生産性等から塗布型であることが好ましい。

【0036】面記録密度が0.3～3Gbit/inch<sup>2</sup>、更には面記録密度が0.5～3Gbit/inch<sup>2</sup>という高密度特性と優れた耐久性を併せ持つ磁気記録媒体は、以下のようなポイントを有機的に結合することで得られる。①高Hc、超平滑化、②複合潤滑剤や高耐久性結合剤、強磁性粉末の改良による耐久性確保、③磁性層の超薄層化と下層との界面での変動減少、④強磁性粉末の高充填化、⑤粉体（強磁性粉末、非磁性粉末）の超微粒子化、⑥ヘッドタッチの安定化、⑦寸法安定性とサーボトラッキング、⑧磁性層、支持体の熱収縮率改良、⑨高温、低温での潤滑剤の作用。本発明により得られる磁気記録媒体は、超薄層の磁性層に高出力、分散性、耐久性に優れた超微粒子磁性粉を含み、下層に球状又は針状などの無機粉末を含み、磁性層を薄くすることで磁性層内の自己減

磁作用を低減し、高周波領域での出力を大幅に高め、更に重ね書き特性も向上させたものが好ましい。磁気ヘッドの改良により、狭ギャップヘッドとの組合せにより超薄層磁性層の効果が一層発揮でき、デジタル記録特性の向上が図れる。特に再生ヘッドにMR素子、巨大磁気抵抗素子を使用するシステムで使用されると好適である。

【0037】磁性層厚みは高密度記録の磁気記録方式や磁気ヘッドから要求される性能に適合するように、好ましくは0.04～0.3 $\mu$ mの薄層に選択される。均一でかつ薄層にしたこのような超薄層磁性層は微粒子の磁性粉や非磁性粉を高度に分散させ、高充填化を図ることができる。使用される磁性体は高密度領域の適性を最大限に引き出すために、高出力、高分散性、配向性に優れた磁性体を使用することが好ましい。即ち、好ましくは非常に微粒子で且つ高出力を達成できる強磁性金属微粉末、特に平均長軸長が0.12 $\mu$ m以下で、強磁性金属粉末の結晶子サイズが8～18nmであること、更にCoを多く含み、焼結防止剤としてAlやY化合物を含むことにより高出力、高耐久性が達成できる。また微粒子六方晶フェライトは、垂直磁気異方性に基づく高い高密度特性を持っているので、本発明に使用すると好適である。本発明磁気記録媒体の磁性層の抗磁力(Hc)は好ましくは143kA/m以上であり、更に好ましくは159kA/m以上であり、特に好ましくは175～400kA/mである（前記好ましい態様7）。上限は明確ではないが、記録ヘッドの改良にともない上限が拡大すると考えられる。磁性層の飽和磁束密度(Bs)は180～650mTであることが好ましい。磁性層の飽和磁束密度(Bs)と磁性層厚み( $\delta$ )の積(Bs $\cdot$  $\delta$ )は5～300(mT $\cdot$  $\mu$ m)の範囲にあることが好ましい（前記好ましい態様7）。システムで使用されるヘッドとの関係で、磁性層の抗磁力、磁性層厚み、磁性層のBs $\cdot$  $\delta$ を最適化することが好ましい。Bs $\cdot$  $\delta$ を最適な値に設計することで、MRヘッドが飽和し出力が低下することを防止できる。

【0038】本発明の磁気記録媒体において、磁性層の表面粗さは光干渉式粗さ計による中心面平均表面粗さRaで1.0～3.0nmの範囲、更に好ましくは2.7nm以下、特に好ましくは2.5nm以下である（前記好ましい態様7）。3.0nm以下であれば、磁気記録媒体とヘッドのスペーシングロスも小さくなり、高出力、低ノイズの磁気記録媒体が得られる。耐久性は磁気記録媒体にとって重要な要素である。特に高転送レートを実現するために磁気ヘッドの回転数を従来の記録システムに比べて0.5～1桁以上上げたり、リニアドライブ系ではテープ走行速度を0.5～1桁以上上げることが、好ましく、磁気ヘッド／カートリッジ内部品と媒体とが高速摺動する場合の媒体の耐久性の確保は重要な課題である。媒体の耐久性を向上させる手段には、媒体自身の膜強度を上げるバインダー処方と、磁気ヘッドとの

滑り性を維持する潤滑剤処方がある。本発明により得られる好適な媒体では超薄層磁性層に適した3次元ネットワークバインダーシステムを用い、高速回転時における走行の安定性、耐久性を確保し、さらにバックコート層に工夫をして高転送レートを実現している。潤滑剤は、使用される種々の温・湿度環境下でそれぞれ優れた効果を発揮する潤滑剤を複数組み合わせ使用し、広範囲な温度（低温、室温、高温）、湿度（低湿、高湿）環境下でも各潤滑剤がそれぞれ機能を発揮し、総合的に安定した潤滑効果を維持できるものである。

【0039】また上下2層の構造を活用し、下層に潤滑剤のタンク効果を持たせることで磁性層に常に適量の潤滑剤が供給されるようにし、磁性層の耐久性を向上できる。超薄層の磁性層に含ませることが出来る潤滑剤量には限度があり、単純に磁性層をうすくすることは潤滑剤の絶対量が減少し、走行耐久性の劣化につながるので耐久性を確保することは困難であった。上下2層に別々の機能を持たせ、互いに補完することで電磁変換特性の向上と耐久性の向上を両立できる。この機能分化は磁気ヘッドとメディアを高速摺動させるシステムでは特に有効である。

【0040】下層には潤滑剤の保持機能の他に表面電気抵抗のコントロール機能を付与できる。一般に電気抵抗のコントロールには、磁性層中にカーボンブラック等の固体導電材料を加えることが多い。これらは磁性体の充填密度を上げることの制約となるほか、磁性層が薄層になるに従い、表面粗さにも影響を与える。下層に導電材料を加えることによってこれらの欠点を除くことができる。また下層のクッション効果は良好なカレンダー成形性とヘッドタッチと安定した走行性をもたらすことができる。

【0041】磁気記録の大容量化／高密度化に伴い、記録トラック密度が上がる。本発明は、磁気記録媒体表面に設けられたレーザー光による加工パターンを光サーボトラッキングに用いることにより、記録トラックに対する磁気ヘッドのトレーサビリティを確保すると共に記録トラック密度を向上させることができる。本発明により得られる磁気記録媒体では支持体として等方的寸度安定性を高めた支持体を使用し、トレーサビリティの一層の安定化をはかっている。そして超平滑な支持体を用いることによって、磁性層の平滑性を更に向上できる。

【0042】マルチメディア社会になり、画像記録へのニーズは産業界のみならず家庭でも益々強くなっており、本発明により得られる好適な大容量磁気記録媒体は単に文字、数字などのデータ以外に、画像記録用媒体としての機能／コストの要請に十分応えられる能力を持つものである。本発明により得られる大容量媒体は実績のある塗布型磁気記録媒体を基礎としており、長期信頼性に富み、またコストパフォーマンスに優れているものである。本発明により得られる好適な大容量磁気記録媒体

は以上のような種々の要因を積み重ね、相乗的、有機的に作用させ、初めて達成されるものである。

【0043】以下、本発明の磁気記録媒体のうち塗布型磁気記録媒体の要素について更に説明する。

【磁性層】磁気記録媒体は、支持体の少なくとも一方の面に磁性層を有する構成のものであれば、特に制限されるべきものではなく、両面に磁性層を設けてもよい。好ましくは、磁性層は、非磁性の下層上に設けることが好ましく（前記好ましい態様7）、例えば、支持体上に下層及び磁性層を湿潤状態の内に同時に、又は下層を塗布後、下層が湿潤状態の内に磁性層を設ける逐次湿潤塗布である、いわゆるウェット・オン・ウェット方式（W/W）でも、下層が乾燥した後に磁性層を設けるウェット・オン・ドライ方式（W/D）でも磁性層を設けることが出来る。薄層磁性層を作成する点や生産得率の点から（W/W）が好ましい。（W/W）は、重層構成で同時に上層／下層が形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、超薄層でも磁性層の表面粗さを良好化できる。

【0044】【強磁性粉末】磁性層に使用する強磁性粉末としては、特に制限されるべきものではないが、強磁性金属粉末または六方晶系フェライト粉末が好ましい。強磁性金属粉末としては、 $\alpha$ -Feを主成分とする強磁性金属粉末が好ましい。強磁性金属粉末には所定の原子以外にAl、Si、Ca、Mg、P、Ti、Cr、Cu、Y、Sn、Sb、Ba、W、La、Ce、Pr、Nd、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Ca、Mg、Y、Ba、La、Nd、Sm、Co、Niの少なくとも1つを $\alpha$ -Fe以外に含むことが好ましい。CoはFeと合金を作ると飽和磁化が増加し、かつ減磁が改良されるので特に好ましい。Coの含有量はFeに対して1原子%～40原子%が好ましく、さらに好ましくは15原子%～35原子%、より好ましくは20原子%～35原子%である。Y等の希土類元素の含有量は1.5原子%～15原子%が好ましく、さらに好ましくは3原子%～12原子%、より好ましくは4原子%～10原子%である。Alは1.5原子%～12原子%が好ましく、さらに好ましくは3原子%～10原子%、より好ましくは4原子%～9原子%である。Y等の希土類やAlは焼結防止剤として機能しており、組み合わせて使用することでより高い焼結防止効果が得られる。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18

509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭46-39639号公報、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0045】強磁性金属微粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。焼結防止処理を行った含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理が施される。含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元し、酸素含有ガスと不活性ガスの分圧、温度、時間を制御して表面に酸化皮膜を形成する方法が、減磁量が少なく好ましい。

【0046】強磁性粉末をBET法による比表面積（以下、「 $S_{BET}$ 」と記す。）で表せば $40 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $45 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではノイズが高くなる場合があり、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると平滑な表面が得にくい場合がある。強磁性粉末の結晶子サイズは好ましくは $8 \sim 18 \text{ nm}$ であり、更に好ましくは $10 \sim 17 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $11 \sim 16.5 \text{ nm}$ である。強磁性粉末の平均長軸長は好ましくは $10 \sim 250 \text{ nm}$ であり、更に好ましくは $15 \sim 150 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $20 \sim 120 \text{ nm}$ である。強磁性粉末の針状比は $3 \sim 15$ が好ましく、さらには $3 \sim 10$ が好ましい。磁性金属粉末の飽和磁化（ $\sigma_s$ ）は好ましくは $90 \sim 170 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ であり、更に好ましくは $90 \sim 160 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 、特に好ましくは $100 \sim 160 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ である。強磁性金属粉末の抗磁力は $135 \sim 279 \text{ kA/m}$ が好ましく、更に好ましくは $143 \sim 239 \text{ kA/m}$ である。

【0047】強磁性金属粉末の含水率は $0.1 \sim 2\%$ とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性粉末のpHは、用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は $6 \sim 12$ であるが、好ましくは $7 \sim 11$ である。強磁性金属粉末のSA（ステアリン酸）吸着量（表面の塩基性点の尺度）は $1 \sim 15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い強磁性金属粉末を使用する時、表面に強く吸着する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。強磁

性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Sr、NH<sub>4</sub>、SO<sub>4</sub>、Cl、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>などの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましい。各イオンの総和が $300 \text{ ppm}$ 以下程度であれば、特性には影響しない。また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は $15 \text{ 容量}\%$ 以下、さらに好ましくは $5 \text{ 容量}\%$ 以下である。また形状については先に示した平均粉体サイズ、磁気特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性粉末自体のSFDは小さい方が好ましく、強磁性粉末のHc分布を小さくすることが好ましい。テープのSFDが小さいと、磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を使用する、粒子間の焼結を防止するなどの方法がある。

【0048】〔六方晶フェライト微粉末〕磁性層に添加し得る六方晶フェライトとしてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトおよびこれらの各種の各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトブランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有した複合マグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Nb、Sn、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、W、Re、Au、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sn-Zn-Co、Sn-Co-Ti、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。これらの中でマグネトブランバイト型六方晶フェライトが短波長出力が高く好ましい。平均粉体サイズは円盤径もしくは六角板径で通常、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、更に好ましくは $10 \sim 45 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。

【0049】特にトラック密度を上げるため磁気抵抗ヘッド（MRヘッド）で再生する場合、低ノイズとするため、板径は $40 \text{ nm}$ 以下が好ましいが、 $10 \text{ nm}$ 未満では熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。 $50 \text{ nm}$ を超えるとノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比（板径/板厚）は $1 \sim 15$ が望ましい。好ましくは $1 \sim 7$ である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。 $15$ より大きいと粒子間のスタッキングによりノイ

ズが大きくなる。この平均粉体サイズ範囲の $S_{\text{BET}}$ は通常、 $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は狭いほど好ましい。数値化は、粒子TEM（透過型電子顕微鏡）写真より約500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均粉体サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma/\text{平均粉体サイズ} = 0.1 \sim 2.0$ である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。例えば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。ガラス化結晶法では、熱処理を複数回行い、核生成と成長を分離することでより均一な粒子を得ている。磁性粉で測定された抗磁力 $H_c$ は $40 \sim 400 \text{ kA/m}$ 程度まで作成できる。高 $H_c$ の方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。 $H_c$ は粒子サイズ（板径・板厚）、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 $\sigma_s$ は $30 \sim 70 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ である。 $\sigma_s$ は、微粒子になるほど小さくなる傾向がある。製法では結晶化温度、または熱処理温度時間を小さくする方法、添加する化合物を増量する、表面処理量を多くする方法等がある。またW型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理剤は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、Zr等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して $0.1 \sim 10$ 質量%である。磁性体のpHも分散に重要である。通常 $4 \sim 12$ 程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から $6 \sim 11$ 程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常 $0.1 \sim 2.0$ 質量%が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、①炭酸バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス化結晶法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後 $100^\circ\text{C}$ 以上で液相加熱後、洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し $1100^\circ\text{C}$ 以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0050】〔下層〕支持体と磁性層の間に実質的に非磁性である下層（非磁性層ともいう）を有する場合に関

する詳細な内容について説明する。この非磁性層には、通常、無機粉末が含まれる。この無機粉末は非磁性粉末であり、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属窒化物、金属炭化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、窒化珪素、二酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、などが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイトである。 $\alpha$ -酸化鉄は、粒子サイズがそろった磁性酸化鉄やメタル用原料を加熱脱水、アニール処理し空孔を少なくし、必要により表面処理をしたものが好ましい。通常、二酸化チタンは光触媒性を持っているので、光があたるとラジカルが発生しバインダー、潤滑剤と反応する懸念がある。このため、本発明に使用する二酸化チタンは、Al、Fe等を $1 \sim 10\%$ 固溶させて光触媒特性を低下させることが好ましい。さらに表面をAl及び/又はSi化合物で処理し、触媒作用を低下させることが好ましい。これら非磁性粉末の平均粉体サイズは $5 \sim 1000 \text{ nm}$ が好ましいが、必要に応じて粉体サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の平均粉体サイズは $10 \sim 500 \text{ nm}$ である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径 $80 \text{ nm}$ 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合には、平均長軸長は $300 \text{ nm}$ 以下が好ましく、 $200 \text{ nm}$ 以下がさらに好ましい。タッパ密度は通常、 $0.3 \sim 1.5 \text{ g/ml}$ 、好ましくは $0.4 \sim 1.3 \text{ g/ml}$ である。非磁性粉末の含水率は通常、 $0.2 \sim 5$ 質量%、好ましくは $0.3 \sim 3$ 質量%、更に好ましくは $0.3 \sim 1.5$ 質量%である。非磁性粉末のpHは $2 \sim 12$ であるが、pHは $5.5 \sim 11$ の間が特に好ましい。非磁性粉末の $S_{\text{BET}}$ は通常、 $1 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。非磁性粉末の結晶子サイズは $4 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $4 \sim 80 \text{ nm}$ が更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は通常、 $5 \sim 100 \text{ ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \text{ ml}/100\text{g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ ml}/100\text{g}$ である。比重は通常、 $1.5 \sim 7$ 、好ましくは $3 \sim 6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は通常、 $1 \sim 20 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。ステアリン酸吸着量が多い非磁性粉末を使用する時、表面に強く吸着

する有機物で表面修飾して磁気記録媒体を作成することが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl、Mg、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn、Y等の元素を含む化合物で表面処理することが好ましい。特に被覆層として分散性に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MgOおよびこれらの含水酸化物であるが、更に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>およびこれらの含水酸化物である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、

【0051】本発明により得られる磁気記録媒体の非磁性層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、HIT-80、戸田工業製α-酸化鉄DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、DPN-550RX、DBN-450BX、DBN-650RX、DAN-850RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、α-酸化鉄α-40、テイカ製酸化チタンMT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500H、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製酸化鉄DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO<sub>2</sub>P25、宇部興産製100A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0052】非磁性層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗Rsを下げる、光透過率を小さくすること、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、非磁性層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。この場合、前記一般式(I)の化合物を非磁性層に含めることができる。但し、カーボンブラックを含有しない場合であっても、非磁性層は前記一般式

(I)の化合物を含むことができる。カーボンブラックの種類はゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。非磁性層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0053】非磁性層のカーボンブラックのS<sub>BET</sub>は通常、50～500m<sup>2</sup>/g、好ましくは70～400m<sup>2</sup>/

g、DBP吸油量は通常、20～400ml/100g、好ましくは30～400ml/100gである。カーボンブラックの平均粒子径は通常、5～80nm、好ましくは10～50nm、さらに好ましくは10～40nmである。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は0.1～1g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製BLACKPEARLS 2000、1400、1300、1100、1000、900、800、880、700、MONARCH800、880、900、1000、1100、1300、1400、VULCANXC-72、三菱化学製#9180、#3050B、#3150B、#3750B、#3950B、#2600、#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビヤンカーボン製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、2500ULTRA、5000、5000ULTRA II、5000ULTRA III、1200、アクゾー製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50質量%を越えない範囲、非磁性層総質量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0054】また非磁性層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0055】非磁性層の結合剤樹脂(種類と量)、潤滑剤・分散剤・添加剤の量、種類、溶剤、分散方法に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0056】[結合剤] 本発明において磁性層、及び所望により形成される非磁性層、バックコート層の形成に使用できる結合剤としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用され

10

20

30

40

50



る。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim -150^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が通常、 $1,000 \sim 200,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 100,000$ 、重合度が約 $50 \sim 1000$ 程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0057】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等が挙げられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものが挙げられる。

【0058】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。中でも、ジオール成分として環状構造を有する分子量500未満の短鎖ジオールと分子量500～5000の長鎖ポリエーテルジオールを含むポリウレタン樹脂が好ましい。

【0059】環状構造を有する分子量500未満の短鎖ジオール（以下、単に「短鎖ジオール」ともいう）としては、芳香族、脂環族を有するジオール、及びこれらのエチレンオキシドまたは、プロピレンオキシド付加物などから選ぶことができるものが好ましい。

【0060】短鎖ジオールとしては、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素化ビスフェノールS、ビスフェノールP、水素化ビスフェノールP、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール、ハイドロキノン等が例示される。これらの中でも好ましいものとして、ビスフェノールA、水素

化ビスフェノールA及びこれらのエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物を挙げることができる。更に好ましくは水素化ビスフェノールAである。短鎖ジオールのポリウレタン樹脂中の含有量は、好ましくは $15 \sim 40$ 質量%である。

【0061】また、分子量500～5000の長鎖ポリエーテルジオール（以下、単に「長鎖ジオール」ともいう）としては、好ましくは、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物が挙げられる。

【0062】また、炭素数が18の不飽和脂肪族カルボン酸の2量体であるダイマー酸とした後に、不飽和結合およびカルボン酸を水添還元し、さらに蒸留精製して得られるダイマージオールとポリイソシアネートとからなるポリウレタンも好ましい。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属)、 $\text{OH}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{N}^+\text{R}_3$ （Rは炭化水素基）、エポキシ基、 $\text{SH}$ 、 $\text{CN}$ 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0063】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト製VAGH、VYH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学製、MX5004、三洋化成製サンブレンスP-150、旭化成製サラフ310、F210などが挙げられる。

【0064】本発明により得られる磁気記録媒体の非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性層においては非磁性無機粉末または磁性層においては強磁性粉末に対

し、各々5～50質量%の範囲、好ましくは10～30質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20質量%、ポリイソシアネートは2～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50～150℃、好ましくは0～100℃、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.05～10kg/mm<sup>2</sup> (0.49～98MPa)、降伏点は0.05～10kg/mm<sup>2</sup> (0.49～98MPa) が好ましい。

【0065】本発明により得られる磁気記録媒体は好ましくは二層以上からなる。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層で変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0066】本発明において磁性層、非磁性層、バックコート層に用いることができるイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とも用いることができる。

【0067】[カーボンブラック] 磁性層にもカーボンブラックを含有させることができ、その場合、磁性層に前記一般式(I)の化合物を含めることができる。但

し、カーボンブラックを含まない場合にも、磁性層は前記一般式(I)の化合物を含むことができる。使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック、等を挙げることができる。比表面積は5～500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10～400ml/100g、平均粒子径は5nm～300nm、pHは2～10、含水率は0.1～10質量%、タップ密度は0.1～1g/ml、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、880、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化学製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロンビアンカーボン製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、アクゾー社製、ケッチェンブラックEC、などが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1～30質量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは磁性層、非磁性層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明により得られる磁気記録媒体の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0068】[研磨剤] 本発明により得られる磁気記録媒体の磁性層に使用できる研磨剤としては、α化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、微粒子ダイヤモンド、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90質量%以上であれば効果に変わりはない。これら研磨剤の平均粉体サイズは10～1000nmが好ましく、特に電磁変換特性を高めるため



には、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせた、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3～1.5g/mL、含水率は0.1～5質量%、pHは2～11、比表面積は1～40m<sup>2</sup>/gが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-10、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-20、HIT-30、HIT-50、HIT50G、HIT-60A、HIT-60G、HIT-70、HIT-80、HIT-82、HIT-100、レイノルズ社製ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製WA10000、上村工業社製UB20、日本化学工業社製G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製TF100、TF140、イビデン社製ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じて非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむしろ最適値に設定すべきものである。研磨剤を別に分散し、磁性層用や非磁性層用塗料に添加することも有効な製造方法である。

【0069】[添加剤] 本発明により得られる磁気記録媒体の磁性層と非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、 $\alpha$ -ナフチル燐酸、フェニル燐酸、ジフェニル燐酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、およびこれらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわな

い）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0070】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、エチレングリコールジオレイル、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリンアルコール、ラウリンアルコール、などが挙げられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベグイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

【0071】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させる

など考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性粉末に対し、0.1質量%～50質量%、好ましくは2質量%～25質量%の範囲で選択される。

【0072】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性層、非磁性層塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0073】本発明で用いられる有機溶剤は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453号公報に記載の溶剤を用いることができる。

【0074】〔層構成〕本発明により得られる磁気記録媒体の厚み構成は、磁気テープの場合は支持体厚みが2.5～20 $\mu$ mであるが、体積密度を大きくするため2.5～10 $\mu$ m、さらに好ましくは2.5～8 $\mu$ mである。フレキシブル磁気ディスクの場合は、支持体厚みが20～100 $\mu$ m、好ましくは20～75 $\mu$ mである。支持体と非磁性層また磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは0.01～0.5 $\mu$ m、好ましくは0.02～0.5 $\mu$ mである。これらの下塗り層は公知のものが使用できる。

【0075】本発明により得られる媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.04 $\mu$ m～0.3 $\mu$ mであり、好ましくは0.04 $\mu$ m～0.25 $\mu$ mである。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。尚、磁性層を2層以上設けた場合は、磁性層厚みとは、最上層の厚みを意味する。

【0076】磁性層が設けられる非磁性層の厚みは0.2～5.0 $\mu$ m、好ましくは0.3～3.0 $\mu$ m、さらに好ましくは0.5～2.5 $\mu$ mである。なお、このような非磁性層は実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでもよい。実質的に非磁性とは非磁性層の残留磁束密度が50mT以下もしくは抗磁力が磁性層の～40%以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力がゼロである。

〔バックコート層〕一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して、繰返し走行性が強く要求される。このような高い走行耐久性を維持させるために、本発明では、磁性

層と反対側にバックコート層が設けられることが好ましい。バックコート層は本来、帯電防止やカール補正などの機能を有する。

【0077】バックコート層は、好ましくはカーボンブラック及び前記一般式(1)の化合物が後述する結合剤中に分散されてなるものであるが、他の任意の成分として、分散剤、潤滑剤を添加することが好ましい。分散剤としては、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸等の炭素数12～18個の脂肪酸(RCOOH、Rは炭素数11～17個のアルキル基、又はアルケニル基)、前記脂肪酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属からなる金属石けん、前記の脂肪酸エステルのフッ素を含有した化合物、前記脂肪酸のアミド、ポリアルキレンオキサイドアルキルリン酸エステル、レシチン、トリアルキルポリオレフィンオキシ第四級アンモニウム塩(アルキルは炭素数1～5個、オレフィン)は、エチレン、プロピレンなど)、硫酸エステル、及び前記一般式(1)の化合物以外の銅フタロシアニン誘導体等を使用することができる。これらは、単独でも組み合わせ使用しても良い。上記の中では、オレイン酸銅、前記一般式(1)の化合物以外の銅フタロシアニン誘導体、及び硫酸バリウムが好ましい。分散剤は、結合剤樹脂100質量部に対して0.5～20質量部の範囲で添加される。

【0078】潤滑剤としては、従来から磁気テープに通常使用されている潤滑剤から適宜選択して使用できるが、本発明では特に炭素数18以上の脂肪酸、あるいは脂肪酸エステルが走行性の向上の点から好ましい。潤滑剤は、結合剤樹脂100質量部に対して通常1～5質量部の範囲で添加される。本発明でバックコート層の形成に使用できる結合剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物を挙げることができる。熱可塑性樹脂の例としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-スチレン共重合体、メタアクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタアクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリブチルビニル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、繊維素系樹脂(セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロースなど)、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、クロロビニルエーテル-アクリル酸

エステル共重合体、アミノ樹脂、各種ゴム系樹脂を挙げることができる。また熱硬化性樹脂または反応型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリイソシアネートを挙げることができる。

【0079】〔支持体〕本発明に用いられる支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、アラミドなどの芳香族ポリアミドを含むポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ガラス転移温度が100℃以上、特に120～400℃の支持体が好ましく、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが特に好ましい。また必要に応じ、磁性面と支持体面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などを行ってもよい。

【0080】本発明の目的を達成するには、支持体として光干渉式粗さ計による中心面平均表面粗さ（ $S_Ra$ ）は8.0nm以下、好ましくは4.0nm以下、さらに好ましくは2.0nm以下のものを使用することが好ましい。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけでなく、0.5 $\mu m$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末が挙げられる。支持体の最大高さ $S_{Rmax}$ は1 $\mu m$ 以下、十点平均粗さ $S_{Rz}$ は0.5 $\mu m$ 以下、中心面山高さ $S_{Rp}$ は0.5 $\mu m$ 以下、中心面谷深さ $S_{Rv}$ は0.5 $\mu m$ 以下、中心面面積率 $S_{Ri}$ は10%以上、90%以下、平均波長 $S_{\lambda a}$ は5 $\mu m$ 以上、300 $\mu m$ 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01 $\mu m$ から1 $\mu m$ の大きさのもの各々を0.1mm<sup>2</sup>あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0081】本発明に用いられる支持体のF-5値は好ましくは5～50kg/mm<sup>2</sup>（49～490MPa）、また、支持体の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は5～1000kg/mm<sup>2</sup>（49～980MPa）、弾性率は100～2000k

g/mm<sup>2</sup>（980～19600MPa）、が好ましい。温度膨張係数は $10^{-4} \sim 10^{-8}/^{\circ}C$ であり、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6}/^{\circ}C$ である。湿度膨張係数は $10^{-4}/RH\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-5}/RH\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0082】〔製法〕本発明により得られる磁気記録媒体の磁性塗料や非磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい）および磁性体100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。また、非磁性層塗料も磁性塗料量に準じて調製することができる。磁性塗料および非磁性層塗料を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。分散速度がことなる磁性体、研磨剤、カーボンブラックをあらかじめ別々に分散し、混合し必要によりさらに微分散して塗布液とすることができる。

【0083】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず非磁性層を塗布し、非磁性層がウェット状態のうちに特公平1-46186号公報や特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、第二に特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドに

より上下層をほぼ同時に塗布する方法、第三に特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号公報に開示されている数値範囲を満足することが好ましい。本発明により得られる磁気記録媒体の構成を実現するには非磁性層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0084】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm(196kN/m)以上、さらに好ましくは300kg/cm(294kN/m)以上である。

【0085】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10℃~40℃、湿度0%~95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面 $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100~2000kg/mm<sup>2</sup>(980~1960MPa)、破断強度は好ましくは10~70kg/mm<sup>2</sup>(98~686MPa)、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは100~1500kg/mm<sup>2</sup>(980~14700MPa)、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層非磁性層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^7$

~ $8 \times 10^8$  N/m<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内ではほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。

【0086】磁性層表面の表面粗さは、光干涉式粗さ計による中心面平均表面粗さRaで1.0~3.0nm、好ましくは2.8nm以下、さらに好ましくは2.5nm以下である(前記好ましい態様7)。磁性層の最大高さRmxは0.5μm以下、十点平均粗さRzは0.3μm以下、中心面山高さRplは0.3μm以下、中心面谷深さRvlは0.3μm以下、中心面面積率Srは20~80%以下、平均波長λaは5~300μm以下が好ましい。

磁性層の表面突起は0.01μm~1μmの大きさのものを0~2000個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。

【0087】本発明により得られる磁気記録媒体で非磁性層と磁性層を有する場合、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0088】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるべきものではない。尚、特に言及がない場合は、「部」は、「質量部」を意味する。

【0089】

【表1】

	カーボンブラックの種類		無機質 粉末	ハックコート層化合物	
	微粒子 カーボンブラック	粗粒子 カーボンブラック		種類	添加量/対 カーボンブラック (wt%)
実施例 1	MONARCH 800	サーマックス MT	なし	化合物 2	4
実施例 2	MONARCH 800	サーマックス MT	なし	化合物 2	10
実施例 3	MONARCH 800	サーマックス MT	なし	化合物 9	4
実施例 4	MONARCH 800	なし	なし	化合物 2	4
実施例 5	MONARCH 800	サーマックス MT	ヘマタイト	化合物 2	4
実施例 6	MONARCH 800	サーマックス MT	アルミナ	化合物 2	4
実施例 7	RAVEN 2500 URLA	サーマックス MT	なし	化合物 2	4
実施例 8	RAVEN 2500 URLA	サーマックス MT	アルミナ	化合物 2	4
比較例 1	MONARCH 800	サーマックス MT	なし	なし	—
比較例 2	MONARCH 800	サーマックス MT	なし	フタロシアニン化合物 (1)	4

【0090】使用したカーボンブラックの物理特性は以下の通りである。

①MONARCH 800 (キャボット社製) :

平均粒子径 17 nm、  
比表面積 210 m<sup>2</sup>/g  
DBP吸油量 68 cc/100 g  
pH 9.0  
揮発分 1.5 重量%

②RAVEN 2500 URLA (コロニビヤンカーボン社製) :

平均粒子径 13 nm、

実施例 1

磁性塗料 1

強磁性金属粉末

100部

Co/Fe=30 at%、Al/Fe=8 at%、Y/Fe=6 at%、

Hc: 1.87×10<sup>5</sup> A/m (2350 Oe)

比表面積: 55 m<sup>2</sup>/g

σs: 140 A·m<sup>2</sup>/kg (140 emu/g)

結晶子サイズ: 140 Å

長軸長: 0.068 μm

比表面積 270 m<sup>2</sup>/g  
DBP吸油量 65 cc/100 g  
pH 5.7  
揮発分 1.2 重量%

③サーマックス MT :

平均粒子径 270 nm、  
比表面積 8~11 m<sup>2</sup>/g  
DBP吸油量 30~40 cc/100 g  
pH 9.0~11.0  
揮発分 0.3 重量%以下

【0091】

針状比：6

表面酸化膜厚：25 Å

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製)	12部
ポリウレタン樹脂A	4部
$\alpha$ -アルミナ (平均粒子径 0.15 $\mu$ m)	5部
カーボンブラック (平均粒子径 40 nm)	5部
フェニルホスホン酸	3部
ブチルステアレート	5部
ステアリン酸	6部
メチルエチルケトン	180部
シクロヘキサノン	180部

【0092】

非磁性塗料

非磁性粉体 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80部
長軸長：0.12 $\mu$ m、BET法による比表面積：50 m <sup>2</sup> /g、 pH：9、表面処理剤アルミ化合物 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> として1重量%)	
$\alpha$ -アルミナ (平均粒子径 0.15 $\mu$ m)	7部
カーボンブラック (三菱化学社製#950、平均一次粒子径 16 nm)	

20部

塩化ビニル重合体 MR110 (日本ゼオン社製)	12部
ポリウレタン樹脂A	5部
フェニルホスホン酸	2部
ブチルステアレート	6部
ステアリン酸	5部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (7/3混合溶剤)	

250部

【0093】上記ポリウレタン樹脂Aは、以下のように合成した。還流冷却器及び攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器に水添ビスフェノールA、ビスフェノールA 30 のプロピレンオキシド付加物 (分子量700)、ポリプロピレングリコール (分子量400)、及びビス (2-ヒドロキシエチル) スルホイソフタレートのナトリウム塩を各々モル比で24：14：10：2でシクロヘキサノンとジメチルアセトアミドを50：50の質量比で含む混合溶媒に添加し、窒素気流下で60℃で溶解した。

触媒としてジ-n-ジブチルスズジラウレートを使用した原料の総量に対して60 ppm加えた。MDI (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) をジオールの総和と等モル加え、90℃にて6時間加熱反応し、エーテル基を4.0 mmol/g含有し、かつ-SO<sub>3</sub>Na基が8×10<sup>-5</sup>等量/g導入されたMw=45,000でMn=25,000のポリウレタン樹脂Aを得た。

【0094】

バックコート層形成用塗布液組成 (1)

微粒子状カーボンブラック粉末	100部
(キャボット社製MONARCH 800、平均粒子径：17 nm)	
粗粒子状カーボンブラック粉末	5部
(カーンカルプ社製サーマルブラック、平均粒子径：270 nm)	
アルコールフリーニトロセルロース	157部
(旭化成社製セルノバBTH1/2)	
ポリウレタン樹脂	26部
ポリイソシアネート樹脂	26部
ポリエステル樹脂	4部
バックコート層化合物 (表1参照)	4部
メチルエチルケトン	1300部
トルエン	700部

【0095】上記の磁性層用塗料について、顔料、ポリ 50 塩化ビニル、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各

溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを14部加え、さらにシクロヘキサノン30部を加え、1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0096】非磁性層用塗料について、金属酸化物、カーボンブラック、ポリ塩化ビニル、フェニルホスホン酸と処方量の50%の各溶剤をニーダで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの各溶剤を加えてサンドグラインダーで分散し非磁性層用分散液とした。得られた分散液をデイスパーで攪拌後、サンドグラインダーで分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には15部、さらにシクロヘキサノン30部を加え、1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用塗布液を調製した。

【0097】[バックコート層のカーボンブラック分散方法とバックコート層用塗布液調製法]バックコート層用塗料について、微粒子カーボンブラックの全量と、95%の処方量のバックコート層化合物とセルノバBTH1/2、及び処方量の47.5%の各溶剤を加えて、デイスパーで攪拌後、サンドグラインダーでジルコニアビーズ( $\phi$  1mm)を用いて6時間分散した。次いで、処方量の38%のポリウレタン樹脂を加えてデイスパーで攪拌後、サンドグラインダーでジルコニアビーズ( $\phi$  1mm)を用いて2時間分散した。

【0098】粗粒子カーボンブラックの全量と、5%の処方量のバックコート層化合物とセルノバBTH1/2、及び処方量の2.5%の各溶剤を加えて、デイスパーで攪拌後、サンドグラインダーでジルコニアビーズ( $\phi$  1mm)を用いて6時間分散した。次いで、処方量の4%のポリウレタン樹脂を加えてデイスパーで攪拌後、サンドグラインダーでジルコニアビーズ( $\phi$  1mm)を用いて2時間分散してバックコート層用分散液aを得た。

【0099】上記バックコート層用分散液aをデイスパーで攪拌し、サンドグラインダーで30分分散後、更に残りのポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、硬化剤及び各溶剤を加えて、デイスパーで攪拌しバックコート層用分散液bとした。得られた分散液bをデイスパーで攪拌後、1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、バックコート層形成用塗布液を調製した。

ヘマタイト

(戸田工業(株)製TF100、平均粒子径: 110nm、モース硬度: 5.5)

$\alpha$ -アルミナ

(住友化学工業(株)製HIT60A、平均粒子径: 0.17 $\mu$ m、モース硬度: 9)

【0105】実施例7、8

実施例7は、表1に示した微粒子カーボンブラックを用

【0100】得られた非磁性層形成用塗布液を、乾燥後の下層の厚さが1.7 $\mu$ mになるようにさらにその直後にその上に磁性塗料1の塗布液を磁性層の厚さが0.20 $\mu$ mとなるように、厚さ5.5 $\mu$ mで中心面平均表面粗さが2nmのアラミドベース上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに4.8 $\times 10^5$ A/m(6000Oe)の磁力を持つコバルトサマリウム磁石と4.8 $\times 10^5$ A/m(6000Oe)の磁力を持つソレノイドにより配向、乾燥させた。その後、バックコート層形成用塗布液(1)を厚み0.4 $\mu$ mとなるように塗布した。金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度95℃にて分速150m/分で処理を行い、熱処理を施した。次いで、得られた塗布物を3.8mm幅にスリットし、磁性層に表面研磨処理を施した後、DDSカートリッジに組み込んでサンプル(磁気テープ)とした。得られた磁性層の磁気特性、磁性層とバックコート層のRaを測定した。さらに4.7MHz再生出力、C/N比、23℃60%での摩擦係数、ガイドボールの汚れ、ヘッド汚れを測定した。

【0101】実施例2

バックコート層化合物の添加量を10wt%に変更した以外は実施例1と同様に作成した。

【0102】実施例3

バックコート層化合物を表1に示す種類に変更した以外は実施例1と同様に作成した。

【0103】実施例4

バックコート層に粗粒子カーボンを添加しなかった以外は実施例1と同様に作成した。

【0104】実施例5、6

表1に示す種類の無機質粉末を添加し、以下のバックコート層用分散液cを用いた以外は実施例1と同様に作成した。無機質粉末(ヘマタイト又はアルミナ)全量と、処方量の5%のポリウレタン樹脂と処方量の10%の各溶剤を加えて、デイスパーで攪拌後、サンドグラインダーでジルコニアビーズ( $\phi$  1mm)を用いて3時間分散した。バックコート層用分散液aをデイスパーで攪拌し、サンドグラインダーで30分分散後、更に残りのポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、硬化剤及び残りの各溶剤を加えてデイスパーで攪拌し、バックコート層用分散液cとした。無機質粉末は下記のものを選択し使用した。

15部

15部

いた以外は実施例1と同様に作成した。実施例8は、表1に示した微粒子カーボンブラックを用いて、無機質粉

末としてアルミナを使用した以外は実施例1と同様に作成した。

#### 【0106】比較例1

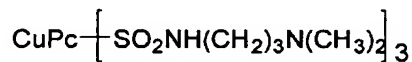
バックコート層化合物を添加しなかった以外は実施例1と同様に作成した。

#### 【0107】比較例2

バックコート層化合物として特公平7-31801号公報記載の以下のフタロシアニン化合物(1)を用いた以外は実施例1と同様に作成した。

#### 【0108】

#### 【化17】



#### 【0109】評価方法

(1) 中心面平均表面粗さ(Ra)：光干渉式粗さ計での表面粗さ(Ra)：WYKO社製TOPO3Dを用いて、光干渉式粗さ計で約250×250μmの面積のRa、Rrms、Peak-Valley値を測定した。

測定波長約650nmにて球面補正、円筒補正を加えて

20

いる。使用した光干渉式粗さ計は、光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

(2) バックコート層面の1パス目の摩擦係数(μ値)、及び500パス目の摩擦係数(μ値)：4mmφのSUS420Jに180度の角度でテープを渡し、荷重10g、秒速18mmで摺動させて、オイラーの式に基づいて摩擦係数を求めた。

$$\mu = (1/\pi) \ln(T2/10) \quad T2 \text{は摺動抵抗値(g)}$$

10 測定は繰り返し500パスまで行い、1パス目の摩擦係数μ1と500パス目の摩擦係数μ500を求めた。

(3) ガイドボールの汚れ：DDSドライブでカートリッジを5巻走行後のバック面タッチのガイドボールの汚れはを評価した。ガイドボールの汚れを目視観察し、ティッシュで拭き取りその汚れを官能評価した。数字が多い方が汚れが多いものとして5段階で評価し、最も汚れが多いものを5として、1～5点数評価した。

#### 【0110】

#### 【表2】

	バックコート層特性			バックコート層摩擦係数		ガイド 汚れ
	光沢	表面粗さ (nm)	表面電気 抵抗 (Ω/sq)	1パス	500パス	
実施例1	126	6.0	3×10 <sup>5</sup>	0.25	0.27	1
実施例2	135	5.6	1×10 <sup>6</sup>	0.25	0.26	1
実施例3	122	6.1	3×10 <sup>5</sup>	0.25	0.26	1
実施例4	126	5.9	4×10 <sup>5</sup>	0.25	0.26	1
実施例5	125	5.8	3×10 <sup>5</sup>	0.25	0.26	2
実施例6	125	5.8	3×10 <sup>5</sup>	0.24	0.26	1
実施例7	124	5.9	4×10 <sup>5</sup>	0.24	0.25	1
実施例8	124	5.9	4×10 <sup>5</sup>	0.26	0.27	1
比較例1	5	測定不可	8×10 <sup>4</sup>	0.25	0.28	4
比較例2	90	13.3	3×10 <sup>5</sup>	0.25	0.28	3

【0111】上記表2の結果から、実施例は比較例に対して、バックコート層の表面粗さ(Ra)が小さく平滑であり、光沢も高く、平滑で、且つガイドボールの汚れ少なく優れている。また初期の走行摩擦係数の値も同等で且つ、繰り返し走行での摩擦係数の変化が安定している。これは、バックコート層が、平均一次粒子径が5～30nmであるカーボンブラック、前記一般式(I)で表される化合物、及び結合剤からなる混合物を分散処理してカーボンブラック塗料として塗布することで、一般式(I)の化合物(誘導体部分)と、結合剤、及びカーボンブラック(表面酸性基)との親和力が高まり、分散性が向上し、カーボンブラック等の粒子の脱落を防止で

40

50

き、平滑で、ガイドボールの汚れを低減できたと考えている。比較例1は、バックコート層に前記一般式(I)の化合物を添加しなかった例であるが、実施例に比べて光沢、表面粗さが劣り、ガイド汚れも顕著であり、繰り返し走行によって摩擦係数が上昇した。比較例2は、バックコート層に前記一般式(I)の化合物に代えてフタロシアニン化合物(1)を添加した例であるが、光沢、表面粗さ、繰り返し走行時の摩擦係数の安定性、ガイド汚れはいずれも実施例に比べて劣っていた。

#### 【0112】

【発明の効果】本発明による磁気記録媒体は、平滑で汚れが少なく、粒子脱落等によるDOも少ないと考えられ



るため、従来のインダクティブヘッドのみならず、より

ノイズが重要なMRヘッドにも好適である。

フロントページの続き

(72) 発明者 児玉 知啓

静岡県富士宮市大中里200番地

Fターム(参考) 5D006 CC02 FA06 FA08